

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002053804 A**

(43) Date of publication of application: **19.02.02**

(51) Int. Cl.

C09D183/08

(21) Application number: **2000237419**

(22) Date of filing: **04.08.00**

(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **SATO KAZUHARU
YAMATANI MASAOKI
ASAI MITSUO
MATSUMURA KAZUYUKI**

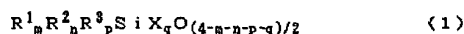
(54) **COATING COMPOSITION AND GOODS HAVING
CURED FILM OF THE SAME**

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition capable of giving a remarkably hard coating film having high uniformity and a low refractive index, excellent in water repellency, oil repellency and antifouling properties, and to provide reflection-preventing goods excellent in reflection and applicability because it is capable of giving the film having a low refractive index at a low temperature in a short time and excellent in workability.

SOLUTION: This coating composition contains at least two species of silicone resins having fluorine-containing organic substituents expressed by the following average composition formula: $R_1^m R_2^n R_3^p SiX_q O_{(4-m-n-p-q)/2}$ (wherein R1 and R2 are each mutually different and express a 3-30C monovalent fluorine atom-containing organic group; X expresses a group selected from monovalent hydrolysable groups; $0 < m < 1$; $0 < n < 1$; $0.2 < p < 1$; $0 < q < 1.8$; $0 < m+n+2p < 3$).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53804

(P2002-53804A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 9 D 183/08

C 0 9 D 183/08

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-237419 (P2000-237419)

(22) 出願日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 佐藤 和治

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 100079304

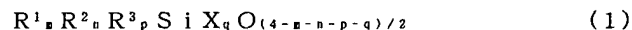
弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物及びこの硬化被膜を有する物品

(57) 【要約】

* * 【解決手段】 下記平均組成式 (1)

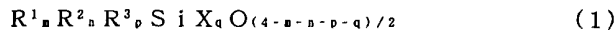


(式中、 R^1 、 R^2 は互いに異なる炭素数3～30の1価のフッ素原子含有有機基、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の1価の有機基、 X はOH基又は1価の加水分解性基から選ばれる基を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 \leq p < 1$ 、 $0 < q < 1.8$ 、 $0 < m + n \leq 1$ 、 $0 < m + n + p + q \leq 3$ である。)で示される少なくとも2種の含フッ素有機置換基を有するシリコン樹脂を含有してなることを特徴とするコーティング組成物。

【効果】 本発明によれば、均一性が高く、低屈折率で、撥水性、撥油性、防汚性に優れ、高硬度の塗膜を生成するコーティング組成物を得ることができ、高屈折率層の上に塗布することにより、反射率の優れた反射防止物品を得ることができる。また、低温、短時間で高硬度の低屈折率層を得ることができるので、作業性に優れる。

【特許請求の範囲】

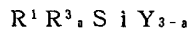
* * 【請求項1】 下記平均組成式 (1)



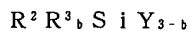
(式中、 R^1 、 R^2 は互いに異なる炭素数3～30の1価のフッ素原子含有有機基、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の1価の有機基、 X はOH基又は1価の加水分解性基から選ばれる基を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 \leq p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 8 、 $0 < m + n \leq 1$ 、 $0 < m + n + p + q \leq 3$ である。)で示される少なくとも2種の含フッ素有機置換基を有するシリコン樹脂を含有してなることを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】 上記式(1)において、 R^1 が3、3、※

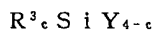
(1) 下記式で示されるフッ素原子含有シラン化合物又はその(部分)加水分解物もしくは縮合物



(2) 下記式で示されるフッ素原子含有シラン化合物又はその(部分)加水分解物もしくは縮合物



(3) 下記式で示されるフッ素原子無含有シラン化合物又はその(部分)加水分解物もしくは縮合物



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同様の意味を示し、 Y はOH基又は1価の加水分解性基である。 a 、 b 、 c は $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ である。)

【請求項5】 シリコン樹脂が、上記成分(1)～(3)の混合物を加水分解触媒として酸性化合物を用いて加水分解を行い、次いで金属化合物を加え、更に加水分解又は加水分解・縮合を行うことにより得られたものである請求項4記載のコーティング組成物。

【請求項6】 シリコン樹脂が、上記成分(1)及び(2)と金属化合物とを混合し、酸性化合物を用いて加水分解を行い、次に成分(3)を加え、更に加水分解又は加水分解・縮合を行うことにより得られたものである請求項4記載のコーティング組成物。

【請求項7】 シリコン樹脂が、上記成分(1)～(3)と金属化合物とを混合し、これに酸性化合物を含有する水を加えて加水分解を行うことにより得られたものである請求項4記載のコーティング組成物。

【請求項8】 成分(3)としてメチルトリアルコキシシラン及び/又はテトラアルコキシシランを用いる請求項4乃至7のいずれか1項記載のコーティング組成物。

【請求項9】 成分(3)として3-(メタ)アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン及び/又は3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジアルコキシシランを用いる請求項4乃至7のいずれか1項記載のコーティング組成物。

【請求項10】 硬化被膜の屈折率が1.42以下である請求項1乃至9のいずれか1項記載のコーティング組成物。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれか1項記載のコーティング組成物の硬化被膜を有することを特徴と

※3-トリフルオロプロピル基である請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項3】 上記式(1)において、 R^3 として3-アクリロキシプロピル基又は3-メタクリロキシプロピル基を含む請求項1又は2記載のコーティング組成物。

【請求項4】 シリコン樹脂が、下記成分(1)～(3)の混合物を加水分解又は加水分解・部分縮合することにより得られたものである請求項1乃至3のいずれか1項記載のコーティング組成物。

100重量部、

1～1、000重量部、

0～1、000重量部

する撥水性、撥油性及び防汚性に優れた保護被膜を有する物品。

【請求項12】 請求項1乃至10のいずれか1項記載のコーティング組成物の硬化被膜を有することを特徴とする反射防止性に優れた反射防止用物品。

【請求項13】 屈折率が1.65以上の高屈折率層と、請求項1乃至10のいずれか1項記載のコーティング組成物の硬化被膜とが表面に積層された請求項12記載の物品。

【請求項14】 高屈折率層が金属酸化物ゾルを含有する請求項13記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低屈折率で、撥水性、撥油性、防汚性に優れた高硬度の塗膜を低温短時間で形成できるコーティング組成物及びこのコーティング組成物の硬化被膜を有する物品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、例えば外装用塗料による塗膜、ハードコート膜、防湿コート膜、反射防止コート膜などのポリマー被膜には、基材に対する密着性、耐擦傷性、耐候性、撥水性、防汚性、低屈折率性など、諸特性が要求される。

【0003】最近では、建築外装用塗料などを始めとする各種の分野において、良好な耐候性などが発現されることから、フッ素原子を含有するポリマー材料が注目されている。また、このようなポリマー材料において、フッ素原子の含有割合を増加させることにより、材料の低屈折率化を図ることが検討されている。

【0004】しかしながら、フッ素原子を含有するポリ

マーは、その溶解度パラメータが他の有機材料と著しく異なり、また、分子間凝集力が小さいという特性を有する。このため、ポリマー材料を調製する際に使用できる溶剤の種類が限定され、また、基材表面に被膜を形成する場合において、基材に対する密着力や被膜の硬度が低く、しかも、十分な透明性を確保することができないなどの問題を有している。これらの問題を解決するために、下記のような技術が提案されている。

(イ) 特開昭61-258852号公報

フルオロオレフィンと、ビニルエーテルと、ビニルアルコキシシランとを共重合させることにより、接着性の良好なフッ素系重合体を得る方法。

(ロ) 特開昭62-185740号公報

アミノ基及びカルボキシル基を有するフルオロオレフィン系共重合体と、エポキシ官能性アルコキシシランと、シラノール基含有化合物とにより、耐候性及び硬化性の良好な組成物を得る方法。

(ハ) 特開平4-275379号公報

ヒドロキシ基及びカルボキシ基を有するフッ素含有重合体と、金属アルコキシドの加水分解縮合物とにより、耐候性、耐擦傷性及び耐酸性の良好な自動車用の上塗り塗料を得る方法。

(ニ) 特開昭61-40845号公報、特開昭64-1527号公報

フッ素化アルコキシシランの加水分解物を利用して反射防止製品を作製する方法。

(ホ) 特開平2-19801号公報、特開平4-226177号公報

含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが溶剤に溶解されてなる組成物を低反射加工剤として使用する方法。

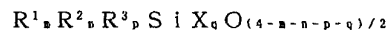
(ヘ) 特開平10-147740号公報

官能基含有フッ素重合体とシラン化合物及び金属触媒により低屈折率被膜を作成する方法。

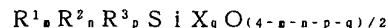
(ト) 特開2000-119634号公報

含フッ素シラン化合物と非含フッ素多官能有機ケイ素化合物の加水分解物の混合物を防汚剤として使用する方法。

*



(式中、 R^1, R^2 は互いに異なる炭素数3～30の1価のフッ素原子含有有機基、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の1価の有機基、 X はOH基又は1価の加水分解性基から選ばれる基を示し、 $0 < m < 1, 0 < n < 1, 0 \leq p < 1, 0 < q < 1, 8, 0 < m+n \leq 1, 0 < m+n+p+q \leq 3$ である。)で示される少なくとも2種の含フッ素置換基を有するシリコン樹脂を含有するコーティング組成物を用いることにより、低温短時間の硬※



(式中、 R^1, R^2 は互いに異なる炭素数3～30の1価のフッ素原子含有有機基、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の1価の有機基、 X はOH基又は1価の加水分解

*【0005】上記のような各種の方法が紹介されているが、特開昭61-258852号公報、特開昭62-185740号公報及び特開昭64-1527号公報に開示の方法では、形成された塗膜を長時間にわたって乾燥処理する必要があり、生産効率の観点から問題があり、また被膜の耐擦傷性も不十分である。また、特開昭61-40845号公報及び特開平4-275379号公報に開示の技術では、高温条件下で乾燥処理を行うために、適用可能な基材の種類が制限されるという問題がある。特開平2-19801号公報に開示の技術では、組成物を構成する溶剤の種類が限定され、また、形成される被膜が十分な耐擦傷性を有するものとならないという問題がある。特開平10-147740号公報の方法では製造工程が煩雑であり、高コストである。また屈折率も今一つ下がないという問題点があった。特開昭64-1527号公報では、含フッ素シランとしてトリフルオロプロピルトリアルコキシシランを使用しているため屈折率が十分に低下せず、反射防止性が不十分である。特開2000-119634号公報では、相溶性に劣る化合物を使用するため、均一な被膜が得られないという問題がある。

【0006】以上のように、従来においては、基材に対する密着性、耐擦傷性、耐候性、撥水性、防汚染性、低屈折率性及び透明性の全てについて良好な硬化被膜を効率的に形成することができる被膜形成用組成物は知られていない。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、基材に対する密着性、耐擦傷性、耐候性、撥水性、防汚染性、低屈折率性及び透明性に優れた保護被膜を形成するためのコーティング組成物及びこのコーティング組成物の硬化被膜を有する物品を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記平均組成式(1)

(1)

※化で、フッ素含有率が高く、低屈折率でかつ高硬度な均一透明被膜を形成し、この被膜は撥水性、撥油性、防汚染性に優れたものであり、また被膜の屈折率を1.42以下に下げることが可能となり、屈折率1.65以上の高屈折率層の上に積層すると、反射率に優れた反射防止物品が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のコーティング組成物は、下記平均組成式(1)

(1)

性基から選ばれる基を示し、 $0 < m < 1, 0 < n < 1, 0 \leq p < 1, 0 < q < 1, 8, 0 < m+n \leq 1, 0 < m+n+p+q \leq 3$ である。)で示される少なくとも2種

の含フッ素有機置換基を有するシリコン樹脂を含有する。

【0010】ここで、このシリコン樹脂は、下記成分*

(1) 下記式(1a)で示されるフッ素原子含有シリコン化合物又はその(部分)加水分解物もしくは縮合物 100重量部、



(2) 下記式(1b)で示されるフッ素原子含有シリコン化合物又はその(部分)加水分解物もしくは縮合物 1~1,000重量部、

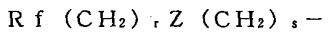


(3) 下記式(1c)で示されるフッ素原子無含有シリコン化合物又はその(部分)加水分解物もしくは縮合物 0~1,000重量部



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 は上記と同様の意味を示し、 Y はOH基又は1価の加水分解性基である。 a , b , c は $0 \leq a \leq 2$, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq$ の整数である。)

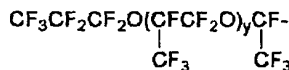
【0011】ここで、 R^1 , R^2 の炭素数3~30の1価のフッ素原子含有有機基としては、



で示されるものが挙げられる。この場合、 Rf は、 $C_1 F_{2r+1}$ 又は

【0012】

【化1】



(但し、 x は1~20の整数、 y は1以上、好ましくは1~20、より好ましくは1~10の整数である。)で表されるエーテル結合を1個以上含んでもよいポリフルオロアルキル基を示す。また、 Z は $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NR-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 又は $SO_2 NR-$ の1種又は2種以上の結合基を示し、 R は水素原子又は炭素数1~8のアルキル基である。 r は0~3の整数であり、 s は1~3の整数である。

【0013】この場合、 R^1 と R^2 は互いに異なるものであるが、 R^1 としては3, 3, 3-トリフルオロプロピル基であることが好ましく、 R^2 はこれと異なる含フッ素有機基であることが好ましい。

【0014】また、 R^3 は、水素原子又は炭素数1~10の1価の有機基であり、炭素数1~10の1価の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル等のアルキル基、ビニル、アリル、プロベニル、ブテニル、ヘキセニル等のアルケニル基、フェニル、トリル、キシリル等のアリール基、ベンジル等のアラールキル基などの非置換1価炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部がアクリロキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、エポキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基などで置換された基を挙げることができる。

【0015】紫外線硬化性とする場合、 R^3 としては、

* (1)~(3)の混合物を加水分解又は加水分解・部分縮合することにより得ることができる。

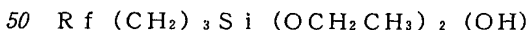
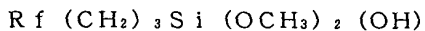
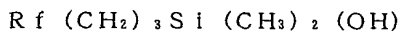
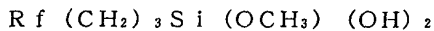
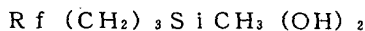
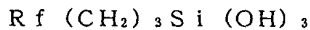
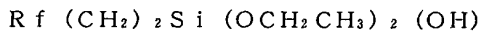
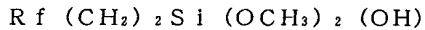
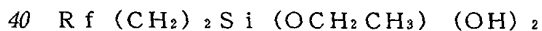
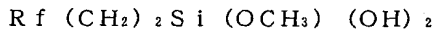
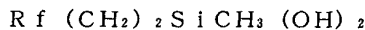
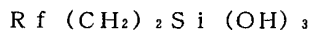
その少なくとも一部が3-アクリロキシプロピル基又は3-メタクリロキシプロピル基であることが好ましい。

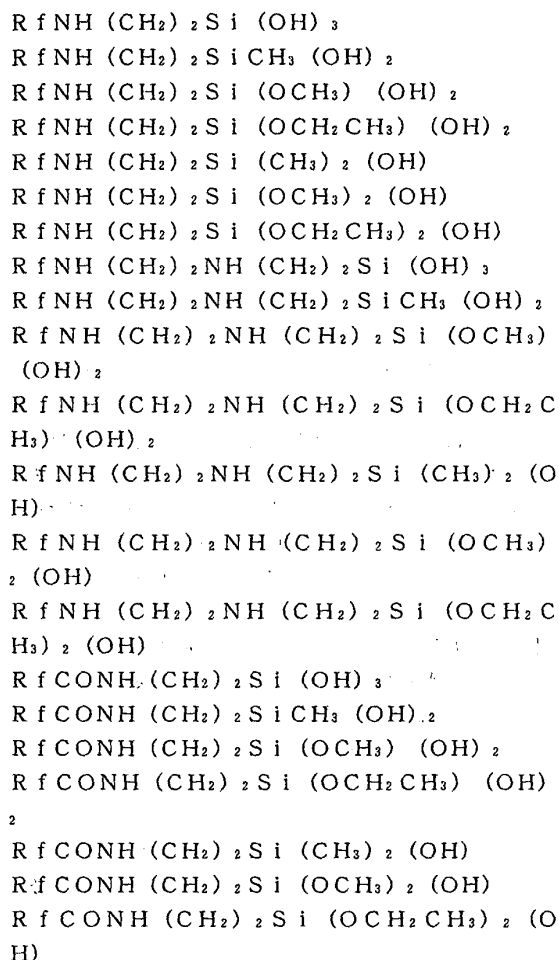
【0016】更に、上記式において、 X はOH基又は1価の加水分解性基であり、この加水分解性基としては、アルコキシ基、アセトキシ基、アルケノキシ基、塩素原子等が例示され、これらの中ではアルコキシ基、特に炭素数1~4のアルコキシ基が好ましい。

20 【0017】式(1)において、 m , n , p , q は、 $0 < m < 1$, $0 < n < 1$, $0 \leq p < 1$, $0 < q < 1$, 8 , $0 < m+n \leq 1$, $0 < m+n+p+q \leq 3$ を満足する数である。好ましくは、 $0.05 \leq m \leq 0.95$, $0.05 \leq n \leq 0.90$, $0 \leq p \leq 0.90$, $0.1 \leq m+n+p+q \leq 2.75$ であり、更に好ましくは、 $0.05 \leq m \leq 0.80$, $0.05 \leq n \leq 0.60$, $0 \leq p \leq 0.50$, $0.1 \leq m+n+p+q \leq 1.9$ である。

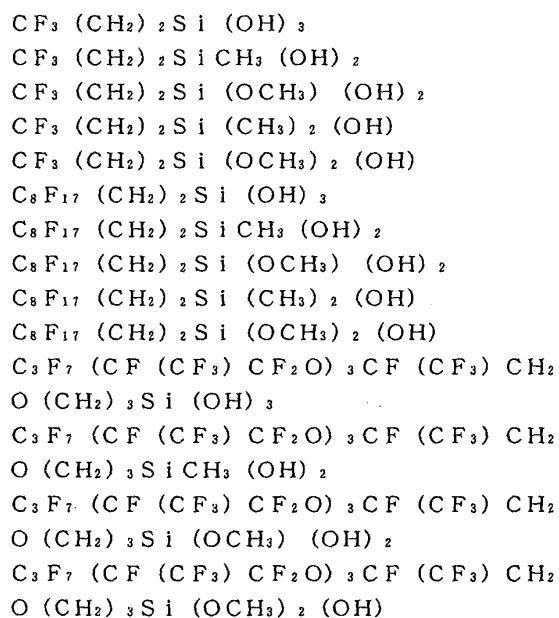
【0018】 Rf は、 $C_1 F_{2r+1}$ 又は $CF_3 CF_2 CF_2 O (CF_2 CF_2 CF_2 O)_y CF_3 CF_3 -$ (x , y は上記の通り)であり、 $C_1 F_{2r+1}$ としては、 CF_3- , $C_2 F_5-$, $C_3 F_7-$, $C_4 F_9-$, $C_6 F_{13}-$, $C_8 F_{17}-$, $C_{10} F_{21}-$, $C_{12} F_{25}-$, $C_{14} F_{29}-$, $C_{16} F_{33}-$, $C_{18} F_{37}-$, $C_{20} F_{41}-$ などが挙げられる。

【0019】上記式(1a), (1b)で示されるシリコン化合物としては、下記のもの为例示することができる。





【0020】好ましいものとして下記のものが挙げられる。



【0021】本発明においては、これらの含フッ素シラン化合物は反応性に優れかつ相溶性に富む含フッ素シラ

ン化合物の2種以上を併用することにより、高含フッ素シラン化合物を加水分解により系中に均一に取り込むことができるので混合して用いる。

【0022】更に好ましくは、含フッ素シラン化合物の1種がトリフルオロプロピルトリメトキシシラン及び／又はトリフルオロプロピルトリエトキシシランであることがよい。

【0023】また、上記式(1c)で示される併用可能な2, 3, 4個の加水分解性基を持つフッ素原子無含有シラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ρ-スチリルトリメトキシシラン、ρ-スチルメチルジメトキシシランなどを挙げることができる。これらのフッ素原子無含有シラン化合物は単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これらのうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのメチルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランが硬化物の耐擦傷性向上の観点から特に好ましい。UV硬化させる場合は、(メタ)アクリル官能基やグリシジル基、エポキシシクロヘキシル基等のエポキシ官能基を有するシラン化合物が好ましい。

【0024】2種類の含フッ素シラン化合物の混合比率は、成分(1)の含フッ素シラン化合物(1a)100重量部に対して、成分(2)の含フッ素シラン化合物(1b)は1~1,000重量部の割合で混合して用いる。より好ましくは30~500重量部である。

【0025】また、2種類の含フッ素シラン化合物とフッ素原子無含有シラン化合物との割合は、成分(1)の含フッ素シラン化合物(1a)100重量部に対し、成分(3)のフッ素原子無含有シラン化合物(1c)が0~1,000重量部であることが好ましく、更に好まし

くは1～100重量部である。フッ素原子無含有シラン化合物の使用量が過小である場合には、調製される組成物によって形成される被膜が十分な耐擦傷性を有するものとならない場合がある。一方、この使用量が過剰であると、形成される硬化被膜の屈折率が高くなり、良好な反射防止効果などを発揮することができない場合がある。

M (Q) 。

(式中、Mはアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、スズ、亜鉛などの金属原子を表し、Qはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、過塩素酸基、β-ジケトン、β-ジケトエステルから選ばれる1種以上の置換基を表す。また、wはMの原子価を示す。)で示される金属化合物を使用することが好ましい。

【0027】式(2)で示される金属化合物として具体的には、塩化アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、ヒドロキシ塩化アルミニウム、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジアセテート、オクチル酸亜鉛などが例示される。上記成分は2種以上を併用することも可能である。最も好ましくはアルミニウムトリスアセチルアセトナートであり、基材との密着性、安定性、低温硬化性に特に有効である。

【0028】加水分解の方法としては、(i)上記成分(1)～(3)の混合物を加水分解触媒として酸性化合物を用いて加水分解を行い、次いで金属化合物を加え、更に加水分解又は加水分解・縮合を行う方法、(ii)上記成分(1)及び(2)と金属化合物とを混合し、酸性化合物を用いて加水分解を行い、次に成分(3)を加え、更に加水分解又は加水分解・縮合を行う方法、(iii)上記成分(1)～(3)と金属化合物とを混合し、これに酸性化合物を含有する水を加えて加水分解を行う方法等いずれの方法も適用可能である。特に好ましくは、含フッ素シラン化合物を均一に組み込める(i)の多段階加水分解法である。このような多段階加水分解法で得られたコーティング組成物は、塗膜のハジキや塗膜のヨリ現象を発生しない平坦で均一な塗膜が簡単に得られる。

【0029】本発明におけるコーティング組成物を得るために有効な(i)の多段階加水分解合成法は、成分(1)の含フッ素シラン化合物100重量部と成分(2)の含フッ素シラン化合物1～1,000重量部に対して成分(3)のフッ素原子無含有シラン化合物0～

*【0026】上記シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、酸性化合物を含有する水溶液を使用するのが一般的であるが、反応性に乏しい含フッ素シラン化合物は更に加水分解並びに縮合を促進させるための触媒を併用することが好ましく、そのための触媒としては、下記一般式(2)

(2)

1,000重量部を、1段階目の加水分解触媒として塩酸、硝酸、硫酸、酢酸などの酸性化合物含有水溶液を用いて加水分解を行うものである。この反応を行う温度は、0～60℃の温度範囲で行うことが好ましく、より好ましくはできるだけ低温で行う方が安定性が良好なものとなる。また、この反応を行う際は、無溶剤下でも有機溶剤下でも行うことが可能であるが、有機溶剤存在下で行う方がより好ましい。有機溶剤の具体例としては、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

【0030】次に、加水分解反応を完結させるための2段階目の加水分解触媒としては、上記一般式(2)の金属化合物を添加して、上記と同様にして加水分解を行う。この場合、金属化合物の添加量は、成分(1)～(3)の合計100重量部に対して0.001～20重量部、特に0.01～10重量部であることが好ましい。また、加水分解に用いる水の量は加水分解性シリル基1モルに対して0.5～10モルとすることが好ましい。反応温度は0～60℃とすることが好ましい。なお、(iii)、(iii)の方法も、上記と同様にして加水分解を行うことができる。

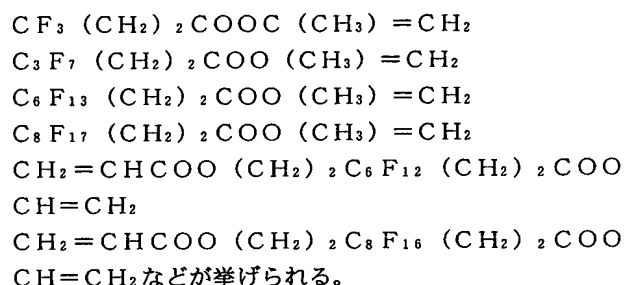
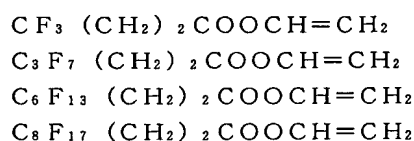
【0031】本発明のコーティング組成物は、上記式(1)のシリコーン樹脂を含有するものであるが、更に本発明のコーティング組成物には、塗布性を向上させる目的として各種の界面活性剤を配合することもでき、特にジメチルポリシロキサンとポリエーテルとの共重合体やフッ素系界面活性剤が有効である。また耐候性を向上させるため、ベンゾフェノン系、トリアジン系、ベンゾトリアゾール系等の従来公知の有機系紫外線吸収剤、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の無機系紫外線吸収剤を添加することもできる。

【0032】本発明のコーティング組成物は、紫外線もしくは電子線で硬化させることも可能であり、この方法を用いるには、本発明のシリコーン樹脂中に(メタ)アクリロイル基又はエポキシ基を含有していることが必須となる。このものの単独、或いは、硬度、基材に対する密着性、耐擦傷性等の物性を調整すること又は組成物の粘度、硬化性等を調整することを目的として、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物(以下、(メタ)アクリレート化合物という)又はエポキシ基を有する化合物(エポキシ化合物)を更に添加してもよい。

【0033】(メタ)アクリレート化合物の具体例は、

エチレンオキシド変性フェノールの(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性フェノールの(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ノニルフェノールの(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ノニルフェノールの(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性水添ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアリルエーテルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、アロニックスM-6400(東亜合成株式会社製ポリエステルアクリレート)等のポリエステルアクリレート、アロニックスM-1200(東亜合成株式会社製ウレタンアクリレート)等のウレタンアクリレート等である。

【0034】また、屈折率を更に下げる目的でフルオロアルキル基含有単官能或いは多官能性(メタ)アクリレート化合物を用いてもよい。具体的には、



【0035】エポキシ化合物としては、ジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等を例示することができる。

【0036】その配合割合は、使用目的により異なり、特に制限されるものではないが、本発明のシリコーン樹脂100重量部に対する(メタ)アクリレート化合物又はエポキシ化合物の配合割合は5~1, 000重量部が好ましく、更に好ましくは10~300重量部である。

【0037】また、この系に光重合開始剤を添加し、光重合を行わせるのが好ましく、光重合開始剤としては、アリールケトン系光重合開始剤(例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、 α -アシロキシムエステル類など)、含硫黄系光重合開始剤(例えば、スルフィド類、チオキサントン類など)、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、その他の光重合開始剤がある。また、光重合開始剤はアミン類などの光増感剤と組み合わせても使用できる。

【0038】具体的な光重合開始剤としては、例えば以下のような化合物が挙げられる。4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、1-{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルホリノプロパン-1-オン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、9, 10-フェナントレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エ

チルアントラキノ、4', 4''-ジエチルイソフタロフェノン、 α -アシロキシムエステル、フェニルグリオキシル酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、チオキサント、2-クロロチオキサント、2-メチルチオキサント、2, 4-ジメチルチオキサント、イソプロピルチオキサント、2, 4-ジクロロチオキサント、2, 4-ジエチルチオキサント、2, 4-ジイソプロピルチオキサント、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオキシドなどである。

【0039】光重合開始剤の添加量は、本発明のシリコーン樹脂と(メタ)アクリレート化合物の合計100重量部に対して0.01~20重量部、特に0.1~5重量部が好ましい。

【0040】本発明のコーティング組成物が塗布される基材としては、プラスチック、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。接着性向上のために各種プライマーを塗布した上に塗布してもよい。反射防止用途に適用する場合、下層に屈折率1.65以上の高屈折率層を塗布したプラスチック、ガラス、セラミックスなどからなる透明基材を用いることもできる。特にポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアリレート、ポリオレフィン、PETなどのポリエステル、TACなどのセルロース誘導体に適用することが有効である。

【0041】この場合、本発明のコーティング組成物による硬化被膜は、その屈折率が1.42以下、より好ましくは1.40以下、特に1.35~1.40であることが好ましい。

【0042】本発明によれば、上記基材の表面に上記コーティング組成物の硬化被覆を保護被膜として形成した物品が提供され、この物品は、撥水性、撥油性、防汚性に優れたものであり、また反射防止性に優れたものである。なお、この硬化被膜の厚さは特に制限されないが、0.02~1 μ m、特に0.05~0.5 μ mとすることが好ましい。

【0043】また、このコーティング組成物による硬化被膜が形成された反射防止性物品は、上述したように、下層に屈折率が1.65以上の高屈折率層を形成することができるが、この高屈折率層にはZnO、TiO₂、Sb₂O₅、Y₂O₃、La₂O₃、ZrO₂、Al₂O₃、ITO等の金属酸化物ゾルやこれらの金属を含む複合酸化物ゾルを含有させることが好ましい。

【0044】本発明のコーティング組成物をコーティングする方法としては、ディッピング法、スピンコート法、フローコート法、ロールコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法など特に限定されるものではない

が、膜厚の制御を容易に行うことができることから、ディッピング法及びスプレーコート法、ロールコート法が好ましい。

【0045】コーティングされた本発明の塗膜は、①基材の変形温度以下の温度で加熱し、シラノール基を縮合させる方法で硬化させることができる。また、②有機置換基に(メタ)アクリル基或いはメルカプト基、ビニル基、エポキシ基を含む場合には、UV、EB硬化などの放射線硬化方式も可能であり、③エポキシ基の開環重合を利用して硬化させることもできる。④置換基にSiH基とビニル基を含有する場合、白金化合物などの遷移金属化合物存在下にヒドロシリル化反応を起こさせ、架橋させるなどの従来公知の種々の硬化方式を適用し、形成することができる。

【0046】加熱硬化させる場合の温度は、通常30~200℃、好ましくは60~120℃とされ、乾燥時間としては、通常1~120分、好ましくは3~10分とされる。なお、本発明のコーティング組成物に硬化促進剤を添加することにより、乾燥温度の低下や、乾燥時間の短縮を図ることができる。

【0047】硬化促進剤の具体例としては、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、オクチルチントリスラウレートなどの有機スズ化合物、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、プロピオン酸カリウムなどの有機酸塩を挙げることができる。硬化促進剤の添加量は、通常、コーティング組成物100重量部に対して0.001~1.0重量部とされる。

【0048】紫外線を照射して硬化させる場合は、光源として高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどが使用される。コーティング組成物100重量部に対して光重合開始剤を通常0.5~10重量部、好ましくは1~5重量部加えて基材に塗布し、紫外線を200~1,200ミリジュール照射して硬化させる。

【0049】有機置換基にエポキシ基を含んだコーティング組成物は、硬化触媒として金属錯体化合物を用いて硬化させることも可能である。この場合はコーティング組成物100重量部に対してアルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセトナートなどの金属錯体化合物を1~10重量部添加し、塗布した基材を80~120℃で30~120分加熱すると高硬度の硬化被膜を得ることができる。

【0050】置換基にSiH基とビニル基を含有する場合、白金化合物などの遷移金属化合物存在下にヒドロシリル化反応を起こさせ架橋して硬化することも可能である。この場合は、コーティング組成物100重量部に対してPL-2、PL-52(信越化学工業(株)製白金触媒の商品名)などを0.05~1.0重量部添加し、塗布した基材を100~120℃で60~120分加熱することで硬化する。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、均一性が高く、低屈折率で、撥水性、撥油性、防汚性に優れ、高硬度の塗膜を生成するコーティング組成物を得ることができ、高屈折率層の上に塗布することにより、反射率の優れた反射防止物品を得ることができる。また、低温、短時間で高硬度の低屈折率層を得ることができるので、作業性に優れる。

【0052】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0053】【実施例1】トリフルオロプロピルトリメトキシシラン1, 200g、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン300g、テトラエトキシシラン500g、イソブタノール200g、アルミニウムアセチルアセトナート6gをフラスコに仕込み、攪拌した。次に0.25Nの酢酸水500gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。その後、ジアセトンアルコール600g、シリコン系レベリング剤3gを添加して、コーティング組成物(1)を調製した。

【0054】【実施例2】トリフルオロプロピルトリメトキシシラン1, 600g、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン400g、テトラエトキシシラン500g、イソブチルアルコール200gをフラスコに仕込み、攪拌した。次に0.25Nの酢酸水600gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。次にアルミニウムアセチルアセトナート6gを加え、更に攪拌を3時間行った。その後、ジアセトンアルコール600g、シリコン系レベリング剤3gを添加して、コーティング組成物(2)を調製した。

【0055】【実施例3】 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン300g、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン100g、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン800g、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン400g、テトラエトキシシラン800g、イソブタノール200gをフラスコに仕込み、攪拌した。次に0.25Nの酢酸水600gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。次にアルミニウムアセチルアセトナート6gを加え、更に攪拌を3時間行った。その後、ジアセトンアルコール600g、シリコン系レベリング剤3gを添加して、コーティング組成物(3)を調製した。

【0056】【実施例4】 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン800g、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン800g、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン400g、イソブタノール200gをフラスコに仕込み、攪拌した。次に0.25Nの酢酸水419gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。次にアルミニウムアセチルアセトナート6gを加え、更に攪拌を3時間行った。その後、ジアセ

ンアルコール600g、シリコン系レベリング剤3gを添加して、コーティング組成物(4)を調製した。

【0057】【実施例5】トリフルオロプロピルトリメトキシシラン1, 200g、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン300g、メチルトリエトキシシラン500g、イソブタノール200gをフラスコに仕込み、攪拌した。次に0.25Nの酢酸水475gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。次にアルミニウムアセチルアセトナート6gを加え、更に攪拌を3時間行った。その後、ジアセトンアルコール600g、シリコン系レベリング剤3gを添加して、コーティング組成物(5)を調製した。

【0058】【実施例6】トリフルオロプロピルトリメトキシシラン1, 200g、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン400g、イソブタノール200g、アルミニウムアセチルアセトナート6gをフラスコに仕込み、攪拌した。次に0.25Nの酢酸水320gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。上記加水分解物にテトラエトキシシラン800gを加え、更に0.25Nの酢酸水300gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。その後、ジアセトンアルコール600g、シリコン系レベリング剤3gを添加して、コーティング組成物(6)を調製した。

【0059】【比較例1】 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン300g、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン100g、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン400g、テトラエトキシシラン800g、イソブタノール200gをフラスコに仕込み、攪拌した。次に0.25Nの酢酸水400gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。その後、ジアセトンアルコール600g、シリコン系レベリング剤3gを添加して、コーティング組成物(7)を調製した。

【0060】【比較例2】ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン400g、テトラエトキシシラン800g、イソブタノール200gをフラスコに仕込み、攪拌した。次に0.25Nの酢酸水315gを少量ずつ滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。その後、ジアセトンアルコール600g、シリコン系レベリング剤3gを添加して、コーティング組成物(8)を調製した。

【0061】硬化被膜の形成：実施例1, 2, 4, 5, 6により得られた本発明のコーティング組成物(1), (2), (4), (5), (6)及び比較例1, 2により得られた比較用の組成物(7), (8)の各々100重量部に、ギ酸ナトリウム(1%水/アルコール溶液)0.4重量部を添加して塗布液を調製し、当該塗布液の各々を、ディッピング法により、ガラスからなる透明基材(厚さ3.0mm)の表面に塗布し、熱風循環式オー

ブンをういて80℃で3分間にわたり塗膜を乾燥し、膜厚0.1μmの硬化被膜を形成した。

【0062】一方、実施例3により得られた本発明のコーティング組成物(3)100重量部に光重合開始剤としてフェニル-2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン5重量部を添加して塗布液を調製し、当該塗布液をバーコーターNO-6のワイヤーバーを用いて、ガラスからなる透明基材(厚さ3.0mm)の表面に塗布し、風乾15分後、高圧水銀灯を用いた紫外線硬化装置で、600ミリジュールのUVを照射し、膜厚0.1μmの硬化被膜を形成した。

【0063】硬化被膜の評価：上記のようにして透明基材の表面に形成された硬化被膜の各々について、鉛筆硬度及び屈折率を測定し、基材に対する密着性、耐候性、透明性、反射防止性、保存安定性を評価した。結果を表

1に示す。なお、保存安定性の測定方法及び評価方法は以下の通りである。

鉛筆硬度：JIS K5400に準じて測定した。

屈折率：膜厚30～50μmのフィルムを作製し、このフィルムについてアッペ屈折率計により測定した(測定温度25℃)。

保存安定性：実施例1～6により得られた本発明のコーティング組成物(1)～(6)及び比較例1,2により得られた比較用組成物(7),(8)の各々について、濃度10%のコーティング組成物溶液をガラス容器中において40℃で2ヶ月保管した後、目視により、異常(凝集物及び着色)の有無を調べた。異常がない場合を「○」、異常がある場合を「×」とした。

【0064】

【表1】

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
コーティング組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
鉛筆硬度	H	H	F	2H	2H	H	B	B
屈折率	1.385	1.380	1.415	1.400	1.390	1.395	1.450	1.460
耐候性	○	○	△	○	○	○	△	△
密着性	○	○	○	○	○	○	×	×
透明性	○	○	○	○	○	○	×	×
反射防止性	○	○	○	○	○	○	×	×
保存安定性	○	○	○	△	○	○	×	×

フロントページの続き

(72)発明者 浅井 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 松村 和之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 4J038 DL071 GA01 GA02 GA03

GA07 GA09 GA12 GA13 HA096
HA126 HA216 HA326 HA376
JA33 JA37 JC38 KA04 MA07
NA03 NA07 NA11 NA19 NA27
PA17 PA19 PB05 PC02 PC03
PC08